

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-108249

(43)Date of publication of application : 28.06.1983

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08K 5/09

C08K 5/49

(21)Application number : 56-207695

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1981

(72)Inventor : ENDO SEIJI

KOBAYASHI TAKUMA

SUGITOGI TSUTOMU

KATO YASUO

## (54) BLOCK COPOLYMERIC POLY(ETHER ESTER) COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition, obtained by incorporating a mono- or bivalent metallic salt of phosphonic or phosphonous acid as a nucleating agent with a block copolymeric poly(ether ester), and having a high crystallization rate and improved moldability.

CONSTITUTION: A block copolymeric poly(ether ester) composition, obtained by incorporating a block copolymeric poly(ether ester) consisting of a dicarboxylic acid component consisting essentially of terephthalic acid, a low-molecular weight glycol component consisting essentially of an aliphatic glycol and 10W 80wt%, based on the total polymer, polyoxyalkylene glycol component having 600W4,000 number-average molecular weight with 0.05W2.0wt% salt of metal selected from Li, Na, K, Mg and Zn or a compound thereof with a phosphorus compound selected from phosphonic acid, phosphonous acid and an ester thereof. Preferably, the amount of the salt of the metal (compound) used alone is 0.15W 1.5wt%, and the amount of the salt of the mono- and bivalent metals (compounds) used together is 0.05W1.0wt%. The bivalent metal is more effective if used alone.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—108249

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 67/02  
C 08 K 5/09  
5/49

識別記号  
庁内整理番号  
6505—4 J  
7342—4 J  
7342—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)6月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑰ ブロック共重合ポリ(エーテルエステル)組成物

⑱ 特 願 昭56—207695

⑲ 出 願 昭56(1981)12月21日

⑳ 発 明 者 遠藤誠司  
大津市本堅田町1300番地の1

㉑ 発 明 者 小林琢磨  
大津市本堅田町1300番地の1

㉒ 発 明 者 杉峠力  
大津市本堅田町1300番地の1

㉓ 発 明 者 加藤康夫  
滋賀県滋賀郡志賀町高城177番地の1

㉔ 出 願 人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

ブロック共重合ポリ(エーテルエステル)  
組成物

2. 特許請求の範囲

テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および数平均分子量600～4000のポリオキシアルキレングリコール成分からなるブロック共重合ポリ(エーテルエステル)に、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物(A)とホスホン酸、亜ホスホン酸およびそれらのエステル類から選ばれた1種または2種以上のリン化合物(B)との塩を0.05～2.0重量%添加混合してなることを特徴とするブロック共重合ポリ(エーテルエステル)組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ブロック共重合ポリ(エーテルエス

テル)組成物に関するものである。更に詳しくは、特定の結晶核剤を用いることにより、結晶性が改善されたブロック共重合ポリ(エーテルエステル)組成物に関するものである。

テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体、低分子量グリコールおよびポリオキシアルキレングリコールから得られるブロック共重合ポリ(エーテルエステル)は、優れた耐熱性、低温特性、耐油性等を有している故、自動車用途や電気用途等、いわゆるエンジニアプラスチックとして市広く使用されている。これら用途での成形方法としては、射出成形法が主として採用される。該ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)は射出成形性に難点がある。その理由の一つとして、該ポリマーの結晶化速度が遅いことが挙げられる。特に低分子量グリコール成分にエチレングリコールを用いたポリマーや、テトラメチレングリコールを用い、その上テレフタル酸以外の他のジカルボン酸等を共重合成分として用いられたポリマー等は、成形性が悪く、実用的にはほとんど使用され

ていない。

本発明者らは、結晶化速度が速く、成形性が改善されたブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)を得るべく鋭意研究をつづけた結果、本発明に到つたものである。すなわち、テレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および数平均分子量600~6000のポリオキシアルキレングリコール成分からなるブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物(A)とホスホン酸、亜ホスホン酸およびそれらのエステル類から選ばれた1種又は2種以上のリン化合物(B)との塩を、0.05~2.0重量%添加混合してなることを特徴とするブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)組成物である。

本発明では優れた結晶性を有するブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)組成物が得られる。更に驚くべきことにはリチウム、ナトリウムおよ

びカリウムから選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物と、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれた1種又は2種以上の金属又はその化合物との混合物を使用した場合、更に効率よくブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)の結晶性を向上させることができる。又、低分子量グリコールとしてエチレングリコールを用いた場合は、非常に結晶性が悪く、実用的に使用可能な程度に、結晶性を改良するためには、ポリオキシアルキレングリコールの使用量を特定の範囲に限定する必要があることもあわせて見出した。

従来からポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに例えば、タルク等の無機物を結晶核剤として用いた例は知られているが、ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に応用された例はみられない。又、特に亜鉛は、通常ポリエステルのエステル交換触媒として知られており、更に用いられた亜鉛は、リン化合物により不活性化される場合が多い。しかしながらこのようにして得られたポリエステルの結晶性が向上したと云う報告

はみられない。その上亜鉛と同様エステル交換反応触媒としてよく知られているマンガンやカルシウムを用いた場合、本発明におけるブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に対し結晶核剤効果を示さない。このような点からも該ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)の特異性がみられる。

本発明の特徴は、ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に特定の結晶核剤を配合することにある。本発明のブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)はテレフタル酸を主体とするジカルボン酸成分、脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコール成分および数平均分子量600~6000のポリオキシアルキレングリコール成分からなる。

ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に用いられるジカルボン酸の60モル%以上、好ましくは70モル%以上はテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体である。エステル形成性誘導体としては、テレフタル酸の低級アルキルエステル、

ヒドロキシアルキルエステル等がある。テレフタル酸以外に用いられるジカルボン酸類としては、フタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、6,6'-ベンゾフェノンジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,2-ビス(4-カルボキシフェニル)エタン、3,5-ジカルボキシフェニルスルホン酸金属塩等の芳香族ジカルボン酸類、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸、6,6'-ビス(4-カルボキシシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジカルボン酸類、又はそれらのジアルキルエステル、ジアリールエステル、ジシクロアルキルエステル、ジ(ヒドロキシアルキル)エステル等を挙げることができる。これらは、2種以上の混合物として用いられても良い。

脂肪族グリコールを主体とする低分子量グリコールとしては、全体の70モル%以上がエチレン

グリコール、テトラメチレングリコール又はシクロヘキサジメタノールである。他に用いることができるグリコールとしては、上記グリコール中、主成分として用いられるグリコール以外のグリコールおよびトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2-ビス(4-(2-ヒドロキシ)フェニル)プロパン、ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルホン等分子量が原則として400以下のものが用いられる。しかしながら例えば、離脱性等種々の機能が要求される場合には、2,2-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジグロモフェニル)プロパン、ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジプロモフェニル)スルホン等の含ハロゲン化合物、あるいは各種のリン化合物等、比較的分子量の大きいグリコール類も用いられる。これらは混合物として用いられても良い。

ポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコー

ル、ポリテトラメチレングリコール又は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランから選ばれた2種又は3種からなるブロック又はランダム共重合体又はこれらグリコール類と脂肪族、脂環族または芳香族ジオールとの反応物が挙げられる。これらは単独でも用いられるが、2種以上混合することにより、室温でも液状となりとりあつかいが容易になる場合がある。

~~ポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール又は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフランから選ばれた2種又は3種からなるブロック又はランダム共重合体又はこれらグリコール類と脂肪族、脂環族または、芳香族ジオールとの反応物が挙げられる。これらは単独でも用いられるが、2種以上混合することにより、室温でも液状となりとりあつかいが容易になる場合がある。~~

ポリオキシアルキレングリコールの分子量は600~4000である。特に好ましくは、(2000-

14 $\pi$ )~(4000-15 $\pi$ )(但し $\pi$ はポリオキシアルキレングリコール中に含有される炭素数が4以上のオキシアルキレン成分の重量%を示す。)である。

ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)に使用されるポリオキシアルキレングリコールの量は、全ポリマー中、10~80重量%である。特に、低分子重グリコールとしてエチレングリコールを用いた場合は、全ジカルボン酸成分に対して3.3~11.1モル%であることが好ましい。

ブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)の重合方法としては特に限定されない。例えば、ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとを適当な触媒の存在下でエステル化もしくはエステル交換反応を行い、ポリオキシアルキレングリコールを添加した後、減圧下にて所定の熔融粘度が得られるまで加熱重合が行われる。重合温度は、得られるポリマーの融点や耐熱性等により決定される。なお、ポリオキシアルキレングリコールの添加と同時に又はその前に少量の酸

化防止剤を用いると良い結果が得られる。

本発明の結晶核剤であるリン化合物の金属塩のポリマーへの添加混合方法としては、該金属塩の微粉末をポリマーの製造過程で添加混合する方法、製造されたポリマーのチップに付着させた後、溶解混合する方法等が挙げられるが、最も好ましい方法は、ポリマーの重合工程初期以前に、金属化合物およびリン化合物を同時に又は別々に添加し、ポリマー中で両者を反応させ塩を形成させる方法である。

本発明において、塩を形成させる金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛である。これらの金属は通常有機酸塩、スクアルコラートとして取扱われる。

これらの金属またはその化合物が1種類のみで使用される場合は、マグネシウム亜鉛を用いた方が効果的である。しかし1価の金属またはその化合物(リチウム、ナトリウム、カリウム)と2価の金属またはその化合物(マグネシウム亜鉛)とを併用した場合、更に良い結果が得られる。両者

の混合割合は、モル比で約1/10~10/1が好ましい。特に1/3~3/1が好ましい。

リン化合物としては、有機ホスホン酸又は有機亜ホスホン酸またはそれらのエステル類が用いられる。具体的にはフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、p-トリルホスホン酸、o-トリルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸、ベンジル亜ホスホン酸、p-トリル亜ホスホン酸、メチル亜ホスホン酸、ブチル亜ホスホン酸等ホスホン酸又は亜ホスホン酸類又はそれらのアルキル、アリール、ヒドロキシアルキルエステル類が挙げられる。特にリン原子に直結した炭化水素基に1個以上のベンゼン核が含まれているホスホン酸又は亜ホスホン酸を用いると好ましい結果が得られる。

ホスホン酸又は亜ホスホン酸の上記金属塩は化学当量的に等量の金属またはその化合物およびリン化合物を、エチレングリコール等適当な溶

媒に溶解したものを混合するか、又は混合後加熱することにより得ることができる。ポリエステルの変縮合中に両化合物を添加、塩を形成させる方法を採用する場合は、上記の溶液を同時に又は別別に添加、常圧で所定時間混合、塩を形成させた後、減圧とし、変縮合を行う。両溶液を添加する場合金属化合物の溶液を先に添加した方が良好な結果が得られる。又変縮合がある程度進行した段階で添加する場合は、溶媒として、ジフェニルエーテル等耐熱性が良く活性水素等官能基を有しないものが使用される。

該金属塩の使用量は、塩としてポリマーに対して0.05~2.0重量%である。特に好ましい量は、金属化合物が単独で使用された塩の場合は、0.15~1.5重量%、1価の金属化合物と2価の金属化合物とが併用された塩の場合は、0.05~1.0重量%である。量が少ない場合は結晶核剤として効果がなく、量を多くすると、変縮合中に上記の塩が析出し、発泡が起り、グリコール流出管が詰る等のトラブルが起る。又ポリマーの耐熱性も悪く

なる。

以上本発明によれば、すぐれた結晶性を有するブロック共重合ポリ(エーテル・エステル)組成物を得ることができる。該ポリマー組成物は、熱可塑性エラストマーとして、各種用途に対しすぐれた性能を示す。

以下に本発明の効果を実施例でもつて詳しく説明する。但し本発明がこれらによつて限定されるものではない。

なお各種の測定は、以下の方法に従つて行つた。

#### 1 還元比粘度

溶媒 フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン

6/4 重量比

濃度 50mg/25ml

温度 30℃

#### 2 融点( $T_m$ )および第2次結晶化温度( $T_{02}$ )の測定と結晶性の評価

島津製作所製の示差熱分析装置のセルに試料を40mgとり、10℃/minの昇温速度で昇温させる。結晶の融解にともなう吸熱ビ

ークの位置を $T_m$ とする。 $T_m$ より10℃高い温度で5分間保持した後、10℃/minの速度で降温させる。ポリマーの結晶化にともなう発熱ピークの位置を $T_{02}$ とする。チャートスピードは2.5mm/min、感度は±250μVである。

#### 2-1) $T_m - T_{02}$ (℃)

上記の測定において得られた $T_m$ と $T_{02}$ との差をあらわす。値が小さい程、結晶化速度が速いと判断される。

#### 2-2) 第2次結晶化ピークのシャープさ(a/b値)

上記の測定で得られた第2次結晶化にともなう発熱ピークのベースラインからの高さをa、ピークの半値巾をbとし、a/b値をシャープさの目安とした。この値が大きい程ポリマーの結晶性が良いと判断される。

#### 実施例 1

2.1の攪拌機、温度計、メタノール流出管付反応器と、テレフタル酸ジメチル363g、エチレングリコール232g、テトラブチルチタネート0.25

9 および酢酸亜鉛・2水和物のエチレングリコール溶液 20 ml (濃度 66.1g/l) をとり、徐々に昇温し、エステル交換反応を行なった。エステル交換反応終了後、フェニルホスホン酸のエチレングリコール溶液 20 ml (濃度 66.9g/l) を添加、5 分間攪拌した後、更に数平均分子量 1000 のポリテトラメチレングリコール 150g および 1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン 1.0g を添加、5 分間攪拌した。得られた反応混合物を 2300 のオートクレーブに移した。徐々に昇温し、60 分間で 2700 まで昇温すると同時に、圧力を 0.1 MPa まで減圧にした。そのまま所定の溶融粘度に到達するまで、重合を続けた後、窒素ガスにより常圧にもどし、オートクレーブ下部に設置した細孔から窒素ガス圧によりポリマーを水中に押出し、カンターを用いてチップ状にした。得られたフェニルホスホン酸亜鉛を含むポリマー組成物の還元比粘度は 1.05、融点は 249℃、第 2 次結晶化温度は 200℃ a/b 値

は 9.1 であった。(該ポリマーをポリマー A とする。) 該ポリマー組成物は上記金属塩を 0.25 重量% 含む。

## 実施例 2

実施例 1 と同様にして、結晶核剤の量および種類を加えたポリマー組成物を合成した。得られたポリマーの PTMG 含量およびポリマー組成物の結晶性測定結果を第 1 および第 2 表に示す。

第 1 表

ポリマー番号	PTMG *1		核 剤		
	モル%	重量%	金 属 塩	ホスホン酸	ホスホン酸塩 Wt% *2
B	8.0	30.0	—	—	0
C			酢酸亜鉛	フェニルホスホン酸	0.04
D			"	"	0.10
E			"	"	1.00
F			"	"	2.50
G			酢酸マグネシウム	"	0.25
H			酢酸亜鉛 *3 酢酸リチウム	"	0.10
I			酢酸マンガン	"	0.25
J			酢酸カルシウム	"	"
K			タルク	"	1.5

- \*1 ポリテトラメチレングリコール 数平均分子量 1000  
モル% : ジカルボン酸成分に対するモル%  
重量% : ポリマーに対する重量%
- \*2 ポリマーに対する重量% (計算値)
- \*3 モル比を表わす
- \*4 重合中に発泡が激しくポリマーを得ることができなかった。

第 2 表

ポリマー番号	核 剤		結 晶 性	
	重量%	Tm-Tc <sub>2</sub> (°C)	a/b 値	
B	0	72	3.0	
C	0.04	68	4.1	
D	0.10	48	8.8	
A	0.25	49	9.1	
E	1.00	47	9.0	
F	2.50	— *1	— *1	
G	0.25	50	8.9	
H	0.10	45	9.5	
I	0.25	51	3.8	
J	0.25	50	5.2	
K	1.50	46	5.1	

- \*1 ポリマーが得られず測定ができなかった。

## 実施例 3

実施例 1 と同様にして、ポリテトラメチレングリコールの含有量の異なったポリマーを合成した。得られたポリマーの PTMG 量およびポリマー組成物の結晶性の測定結果を第 3 および第 4 表に示す。

第 3 表

ポリマー番号	PTMG		核 剤		
	モル%	重量%	金 属 塩	ホスホン酸	ホスホン酸塩 Wt% *1
L	5.0	21	—	—	0
N	10.0	35	—	—	0
P	14.0	43	—	—	0
M	5.0	21	—	—	0
O	10.0	35	酢酸亜鉛	フェニルホスホン酸	0.25
Q	14.0	43	酢酸亜鉛	フェニルホスホン酸	0.25

第 4 表

ポリマー番号	PTMG モル%	フェニルホスホン酸亜鉛 重量%	結 晶 性	
			Tm-Tc <sub>2</sub> (°C)	a/b 値
L	5.0	0	68	3.4
M		0.25	65	10.3
A		0	72	3.0
B	8.0	0.25	49	9.1
N		0	74	3.0
O		0.25	50	8.9
P	14.0	0	83	2.0
Q		0.25	56	5.7

## 実施例 4

2 l の反応器にテレフタル酸ジメチル 277 g、テトラメチレングリコール 195 g、テトラブチルチタネート 0.20 g および酢酸亜鉛 8 水和物 0.128 g をとり、徐々に昇温し、エステル交換反応を行なった。エステル交換反応後フェニルホスフォン酸 0.9 g を添加し、5 分間攪拌した後、更に数平均分子量 1000 のポリテトラメチレングリコール 204 g および 1,3,5-トリス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン 1.0 g を添加、5 分間攪拌した。得られた反応混合物を 230℃ のオートクレーブに移し、徐々に昇温し、60 分間で 245℃ とすると同時に圧力を 0.1mmHg まで減圧にした。そのまま所定の熔融粘度に到達するまで、重縮合をつづけた後、チツ素ガスにより常圧にもどし、オートクレーブ下部に設置した細孔から、チツ素ガス圧により水中に押し出しカフターを用いてチップ状にした。得られたポリマーの還元比粘度は、1.66、融点は 215℃、第 2 次結晶化温度は 174℃、a/b 値は 8.1

であつた。(該ポリマーをポリマー R とする。)

## 実施例 5

実施例 4 と同様にして、結晶核剤の量および種類をかえたポリマーを合成した。得られたポリマーの PTMO 量およびポリマー組成物の結晶性測定結果を第 5 および 6 表に示す。

第 5 表

ポリマー番号	PTMO		核 剤		リン化合物の量 wt%
	モル%	重量%	金 属 塩	リン化合物	
S			—	—	0
T	14.5	4.1	酢酸亜鉛 酢酸リチウム	フェニルホスフォン酸	0.10
U			酢酸亜鉛	メチルホスフォン酸	0.25
V				リン 酸	0.25

第 6 表

ポリマー番号	核 剤	結 晶 性		
		重量%	Tm-To <sub>2</sub> (℃)	a/b 値
S	—	0	51	5.9
T	フェニルホスフォン酸酢酸リチウム	0.10	42	10.1
R	フェニルホスフォン酸酢酸鉛	0.25	41	9.6
U	メチルホスフォン酸酢酸鉛	0.25	41	8.0
V	リン酸酢酸鉛	0.25	46	6.2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**